



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09278675 A**(43) Date of publication of application: **28.10.97**

(51) Int. Cl.

C07B 33/00
B01J 31/02
C07B 41/00
C07C 29/50
C07C 33/035
C07C 67/31
C07C 69/708
C07C233/09
C07C233/20
C07C255/65
// C07B 61/00

(21) Application number: **08184866**(22) Date of filing: **15.07.96**(30) Priority: **09.02.96 JP 08 47920**(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**(72) Inventor: **ISHII YASUTAKA**
NAKANO TATSUYA(54) **OXIDATION OF CONJUGATED COMPOUND**

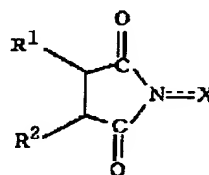
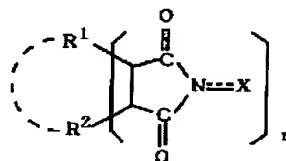
exhaust gas treatment.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxidized compound at a high reaction conversion ratio and a high selectivity, by reacting a conjugated compound with oxygen in the presence of an oxidation catalyst consisting of an imido compound.

SOLUTION: This method for oxidizing a conjugated compound is to react the conjugated compound such as a conjugated dienes, an α,β -unsaturated nitrile, an α,β -unsaturated carboxylic acid or their derivatives with oxygen in the presence of a catalyst consisting of an imido compound of formula I [R^1 , R^2 are each H, a halogen, an alkyl, an aryl, hydroxyl, an alkoxy, a carboxy, etc.; X is O or hydroxyl; (n) is 1-3] or a catalyst consisting of an imido compound of formula II and a co-catalyst (e.g.; boric acid), at 0-300°C, under an atmospheric pressure to an applied pressure to obtain a corresponding oxide. As the imido compound of the formula I, a compound of the formula II, etc., are cited. By using the above catalyst, the conjugated compounds are effectively oxidized without requiring an



II



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278675

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 33/00		7419-4H	C 0 7 B 33/00	
B 0 1 J 31/02	1 0 2		B 0 1 J 31/02	1 0 2 Z
C 0 7 B 41/00		7419-4H	C 0 7 B 41/00	
C 0 7 C 29/50		9155-4H	C 0 7 C 29/50	
33/035		9155-4H	33/035	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-184866
 (22) 出願日 平成8年(1996)7月15日
 (31) 優先権主張番号 特願平8-47920
 (32) 優先日 平8(1996)2月9日
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府堺市鉄砲町1番地
 (72) 発明者 石井 康敬
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (72) 発明者 中野 達也
 兵庫県姫路市岡町40-6-207
 (74) 代理人 弁理士 鍛田 充生 (外1名)

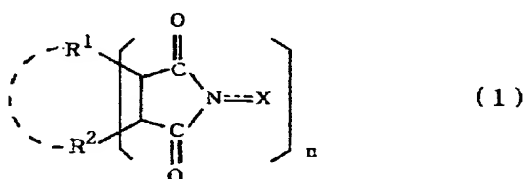
(54) 【発明の名称】 共役化合物の酸化方法

(57) 【要約】

【課題】 温和な条件下、分子状酸素により共役化合物を効率よく酸化し、高い反応転化率および選択率で酸化化合物を得る。

【解決手段】 ①一般式(1)で表されるN-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物からなる酸化触媒、又は②上記イミド化合物と、遷移金属化合物(例えば、酸化物、ハロゲン化物、錯体、ヘテロポリ酸塩など)などの助触媒とで構成された酸化触媒の存在下、共役化合物(ブタジエン、アクリル酸メチルなど)と分子状酸素とを接触させて酸化し、対応する酸化物(ブテンジオール、1,1-ジメトキシプロピオン酸メチルなど)を得る。

【化1】



(式中、R¹及びR²は、水素原子、ハロゲン原子などの置換基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、芳香族性又は非芳香族性の5～12員環を形成してもよい。XはO又はOHを示し、n=1～3)

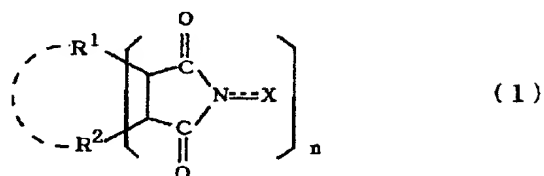
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及 *

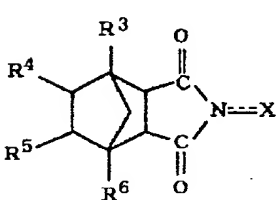
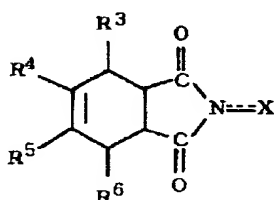
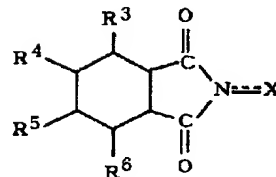
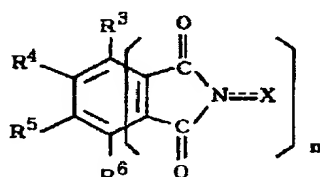
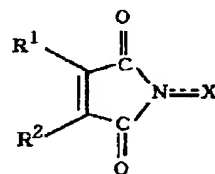
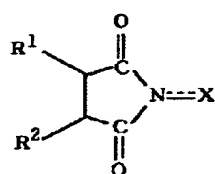
10

* R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、 n は1~3の整数を示す) で表されるイミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、共役化合物と酸素とを接触させる共役化合物の酸化方法。

【請求項2】 一般式(1)で表されるイミド化合物において、 R^1 および R^2 が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の5~12員環を形成する請求項1記載の酸化方法。

【請求項3】 一般式(1)で表されるイミド化合物が、下記式(1a)~(1f)で表される化合物である請求項1記載の酸化方法。

【化2】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 および n は前記に同じ)

【請求項4】 一般式(1)で表されるイミド化合物が、脂肪族多価カルボン酸無水物、脂環族多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるイミド化合物から選択された少なくとも一種の化合物である請求項1記載の酸化方法。

【請求項5】 一般式(1)で表されるイミド化合物がN-ヒドロキシフタルイミドである請求項1記載の酸化方法。

【請求項6】 触媒が一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成される請求項1記載の酸化方法。

40

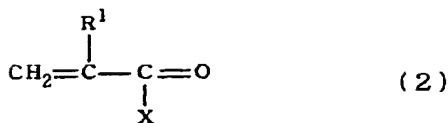
【請求項7】 助触媒が遷移金属化合物又はホウ素化合物である請求項6記載の酸化方法。

【請求項8】 助触媒が、ホウ酸、ホウ酸塩、周期表3族元素(ランタノイド元素、アクチノイド元素を含む)、5族元素、6族元素、7族元素、8族元素、9族元素、10族元素、11族元素を含む酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、およびヘテロポリ酸又はその塩から選ばれた少なくとも一種である請求項6記載の酸化方法。

【請求項9】 共役化合物が共役ジエン類、 α 、 β -不飽和ニトリル又は一般式(2)

【化3】

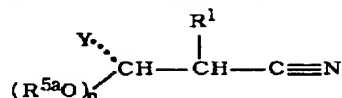
50



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 X は、 $-\text{OR}^2$ (R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、グリシジル基を示す)、 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ (R^3 および R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基を示す)を示す)で表される化合物である請求項1記載の酸化方法。

【請求項10】 共役化合物が、ブタジエン、イソプレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミドである請求項9記載の酸化方法。

【請求項11】 一般式(1)において、 R^1 および R^2 が互いに結合して、置換基を有していてもよいシクロヘキサン環、置換基を有していてもよいシクロヘキセン環、置換基を有していてもよい5-ノルボルネン環、または置換基を有していてもよいベンゼン環を形成するイミド化合物の存在下、ブタジエン、イソプレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ) *



(3a)

(式中、 Y は、酸素原子又は $-\text{OR}^{5b}$ (R^{5a} および R^{5b} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アシル基を示す)を示し、 n は0又は1を示す。式中「 \cdots 」は、単結合又は二重結合を示す。 R^1 、 X は前記に同じ。但し、 Y が酸素原子であるとき、 n は0、「 \cdots 」は二重結合であり、 Y が $-\text{OR}^{5b}$ であるとき、 n は1、「 \cdots 」は単結合である)で表される化合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、共役化合物(例えば、共役ジエン類、 α 、 β -不飽和ニトリル、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体など)から対応する酸化物、特にジオール類などの酸化物を製造する上で有用な酸化方法に関する。

【0002】

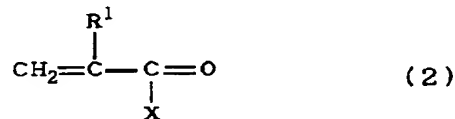
【従来の技術】ポリアミドなどの合成樹脂、無水マレイン酸、可塑剤などの合成原料としてブテンジオールが利用されている。また、ブテンジオールから誘導されるブタンジオールは、例えば、テトラヒドロフラン、ブチロラクトン、ポリエステルやポリウレタンの合成原料として有用である。前記ブテンジオールやブタンジオール

*アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミドから選ばれた少なくとも一種の化合物を分子状酸素により酸化する請求項1記載の酸化方法。

【請求項12】 温度0~300℃、常圧または加圧下で反応させる請求項1記載の酸化方法。

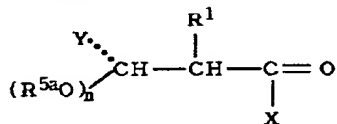
【請求項13】 一般式(1)で表されるイミド化合物で構成された触媒、又は一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒とで構成された触媒系の存在下、共役ジエン類、 α 、 β -不飽和ニトリル又は一般式(2)

【化4】



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 X は、 $-\text{OR}^2$ (R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、グリシジル基を示す)、 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ (R^3 および R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基を示す)を示す)で表される共役化合物と酸素とを接触させ、アルケンジオール、一般式(3a)又は(3b)

【化5】



(3b)

は、レップ反応を利用してブテンジオールを生成させ、生成したブテンジオールを還元触媒を用いて水素添加することにより得ることができる。一方、石油精製工程においてブタジエンなどの共役ジエンは多量に生成する。そのため、ブタジエンなどの共役ジエンから対応するブテンジオールなどのアルケンジオールを直接生成できるならば工業的に有用である。共役ジエンからジオールを製造する方法として、硝酸を用いて共役ジエンを酸化し、ジオール生成させることも考えられる。しかし、硝酸酸化により生成する N_2O および NO_x を処理するために、高価な排ガス処理施設が必要となる。そのため、資源及び環境上の観点から、分子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法によりアルケンジオールを効率よく製造可能ならばさらに有用である。

【0003】また、酸素又は空気を酸化剤として利用する酸化方法が、共役ジエン類以外の共役化合物、例えば、アクリル酸又はその誘導体などの α 、 β -不飽和部位の酸化においても有効であり、効率よく対応する酸化物を製造することできれば、この酸素による酸化方法は極めて有用となる。しかし、酸素酸化、特に温和な条件下での酸素酸化により、共役ジエン類、アクリル酸又はその誘導体などの共役化合物から、対応するジオール類

又はその誘導体（例えば、アルケンジオール、アセタールなど）を高い選択率および収率で生成させることは困難である。

【0004】

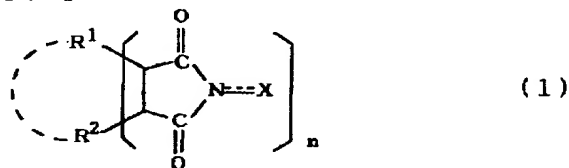
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、排ガス処理を特に必要とせず、酸素により共役化合物を効率よく酸化できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、分子状酸素により、高い反応転化率および選択率で、共役化合物から対応するジオール類又はその誘導体を生成できる酸化方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、温和な条件下、酸素により共役化合物を効率よく酸化できる酸化方法を提供することにある。本発明の別の目的は、温和な条件下、排ガス処理を特に必要とせず、共役化合物から対応するジオール類又はその誘導体を高い転化率及び選択率で製造できる方法を提供することにある。

【0005】

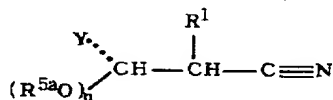
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、N-ヒドロキシフルイミドなどのイミド化合物を触媒として用いると、常圧の酸素雰囲気下であっても、共役ジエン類、アクリル酸又はその誘導体などの共役化合物から、ジオール類又はその誘導体が高い転化率および選択率で直接かつ効率よく生成することを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の酸化方法は、一般式（1）

【0006】

【化6】



【0007】（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ*



(3a)

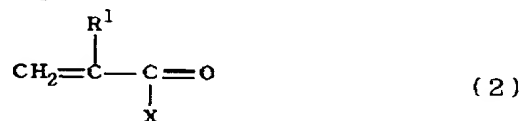
【0012】（式中、Y は、酸素原子又は $-\text{OR}^{5b}$ (R^{5a} および R^{5b} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アシル基を示す) を示し、n は 0 又は 1 を示す。式中「…」は、単結合又は二重結合を示す。 R^1 、X は前記に同じ。但し、Y が酸素原子であるとき、n は 0、「…」は二重結合であり、Y が $-\text{OR}^{5b}$ であるとき、n は 1、「…」は単結合である）で表される化合物を製造する。なお、本明細書において「共役化合物」、「共役

*基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 R^1 及び R^2 は互いに結合して二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。X は酸素原子又はヒドロキシ基を示し、n は 1~3 の整数を示す）で表されるイミド化合物で構成された酸化触媒の存在下、共役化合物と酸素とを接触させることにより共役化合物を酸化する。前記酸化触媒は、一般式（1）で表されるイミド化合物と助触媒とで構成してもよい。助触媒は、遷移金属化合物（例えば、酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、錯体、およびヘテロポリ酸又はその塩など）やホウ素化合物などで構成できる。

【0008】共役化合物には、共役ジエン類、 α 、 β -不飽和二トリル又は一般式（2）

【0009】

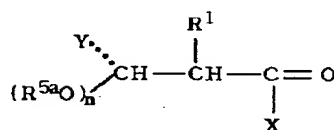
【化7】



【0010】（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、X は、 $-\text{OR}^2$ (R^2 は、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、グリシジル基を示す)、 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ (R^3 および R^4 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基を示す) を示す) で表される化合物が含まれる。一般式（2）で表される化合物には、例えば、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体などが含まれる。また、本発明の方法では、前記イミド化合物で構成された触媒、又は前記イミド化合物と助触媒とで構成された触媒系の存在下、共役ジエン類、 α 、 β -不飽和二トリル又は一般式（2）で表される共役化合物と酸素とを接触させることにより、アルケンジオール又は一般式（3a）又は（3b）

【0011】

【化8】



(3b)

ジエン類」、「 α 、 β -不飽和二トリル」、「 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体」を単に「基質」という場合がある。また、「アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの誘導体」を「(メタ)アクリル酸又はその誘導体」と総称する場合がある。また、「共役化合物」とは、二重結合と単結合とが交互に並んだ化合物（例えば、プタジエンなど）に限らず、不飽和結合（二重結合および三重結合）が単結合を介して又は介することなく

交互に並んだ化合物（例えば、共役ポリエンなど）も含む意味に用いる。そのため、不飽和ジオールが、「共役ジエン類」に対応する酸化物である限り、単一の二重結合のみならず、複数の二重結合や三重結合を有する不飽和ジオールも「アルケンジオール」と総称する。

【0013】

【発明の実施の形態】

【イミド化合物】前記一般式（1）で表されるイミド化合物において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ペプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基が挙げられる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度、好ましくは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0014】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、

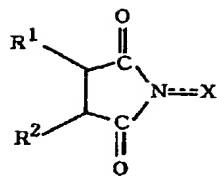
ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1～6程度、特に1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が例示できる。

10 【0015】前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよい。また、前記一般式（1）において、 R^1 および R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

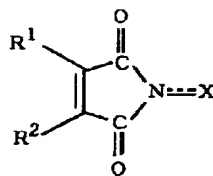
【0016】好ましいイミド化合物には、下記式（1a）～（1f）で表される化合物が含まれる。

【0017】

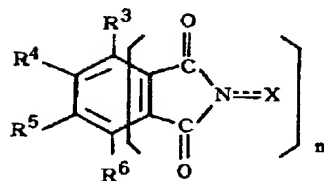
【化9】



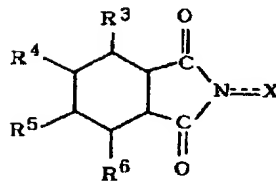
(1a)



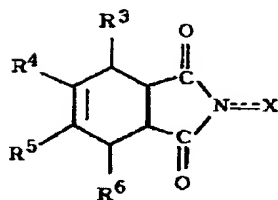
(1b)



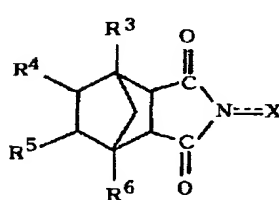
(1c)



(1d)



(1e)



(1f)

【0018】(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 および n は一般式(1)に同じ)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1~6程度のアルキル基が含まれ、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1~6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1~4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0019】前記一般式(1)において、 X は酸素原子又はヒドロキシル基を示し、 n は、通常、1~3程度、好ましくは1又は2である。一般式(1)で表される化合物は酸化反応において一種又は二種以上使用できる。前記一般式(1)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサテトラカルボン酸-1, 2-無

30

40

50

水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0020】好ましいイミド化合物としては、例えば、 N -ヒドロキシコハク酸イミド、 N -ヒドロキシマレイン酸イミド、 N -ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、 N 、 N' -ジヒドロキシシクロヘキサテトラカルボン酸イミド、 N -ヒドロキシフタル酸イミド、 N -ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、 N -ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、 N -ヒドロキシヘット酸イミド、 N -ヒドロキシハイミック酸イミド、 N -ヒドロキシトリメリット酸イミド、 N 、 N' -ジヒドロキシピロメリット酸イミド、 N 、 N' -ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物には、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導される N -ヒドロキシイミド化合物、例えば、 N -ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0021】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環

してイミド化することにより調整できる。このようなイミド化合物は、酸化活性が高く、穏和な条件であっても、共役化合物の酸化反応を触媒的に促進できる。そのため、共役化合物を効率よく高い選択率で酸化でき、対応する共役化合物の酸化物（例えば、アルコール類、アルデヒド類やカルボン酸類など）、特にジオール類又はその誘導体（例えば、アルケンジオールやアセタールなど）などを生成させることができる。さらに、前記一般式(1)で表されるイミド化合物と助触媒との共存下で共役化合物を酸化すると、転化率及び/又は選択率をさらに向上できる。

【0022】助触媒としての共酸化剤には、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などの周期表13族元素（ホウ素B、アルミニウムAlなど）を含む化合物が含まれる。共酸化剤は、一種又は二種以上組合わせて使用できる。前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチノイドAcなどのアクチノイド元素）、4族元素（チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど）、5族元素（バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど）、6族元素（クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど）、7族元素（マンガンMn、テクネチウムTc、レニウムReなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOsなど）、9族元素（コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIrなど）、10族元素（ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、11族元素（銅Cu、銀Ag、金Auなど）などが挙げられる。

【0023】好ましい助触媒を構成する元素には、遷移金属の元素（例えば、ランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3族元素、V、Nbなどの5族元素、Cr、Mo、Wなどの6族元素、Mn、Tc、Reなどの7族元素、Fe、Ruなどの8族元素、Co、Rhなどの9族元素、Niなどの10族元素、Cuなどの11族元素）、Bなどの13族元素が含まれる。特に、前記一般式(1)で表されるイミド化合物と組合わせたとき、Ceなどのランタノイド元素、Vなどの5族元素、Mo、Wなどの6族元素、Mnなどの7族元素、Fe、Ruなどの8族元素、Co、Rhなどの9族元素、Niなどの10族元素、Cuなどの11族元素を含む化合物は、高い活性を示す。助触媒は、前記元素を含み、かつ酸化能を有する限り特に制限されず、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物、複酸化物または酸素酸塩、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やヘテロポリ酸又はその塩などである場合が多い。また、ホウ素化合物としては、例えば、水酸化ホウ素（例

ン、デカボランなど）、ホウ酸（例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など）、ホウ酸塩（例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど）、 B_2O_3 などのホウ素酸化物、ボザラン、ボラゼン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、 BF_3 、 BCl_3 、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル（例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど）などが挙げられる。好ましいホウ素化合物には、水素化ホウ素、オルトホウ酸などのホウ酸又はその塩など、特にホウ酸が含まれる。これらの助触媒は一種又は二種以上使用できる。

【0024】水酸化物には、例えば、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnO(OH)$ などが含まれる。金属酸化物には、例えば、 Sm_2O_3 、 TiO_2 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_7 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 RuO_2 、 RuO_4 、 CoO 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、 RhO_2 、 Rh_2O_3 、 Cu_2O_3 などが含まれ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、 $MnAl_2O_4$ 、 $MnTiO_3$ 、 $LaMnO_3$ 、 $K_2Mn_2O_5$ 、 $CaO \cdot xMnO_2$ ($x=0.5, 1, 2, 3, 5$)、マンガン酸塩（例えば、 Na_3MnO_4 、 $Ba_3(MnO_4)_2$ などのマンガン(V)酸塩、 K_2MnO_4 、 Na_2MnO_4 、 $BaMnO_4$ などのマンガン(VI)酸塩、 $KMnO_4$ 、 $NaMnO_4$ 、 $LiMnO_4$ 、 NH_4MnO_4 、 $CsMnO_4$ 、 $AgMnO_4$ 、 $Ca(MnO_4)_2$ 、 $Zn(MnO_4)_2$ 、 $Ba(MnO_4)_2$ 、 $Mg(MnO_4)_2$ 、 $Cd(MnO_4)_2$ などの過マンガン酸塩）が含まれる。

【0025】有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、酢酸マンガン、プロピオン酸コバルト、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸マンガン、チオシアン酸マンガンや対応するCe塩、Cr塩、Fe塩、Ni塩、Pd塩、Cu塩などが例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸コバルト、硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸銅などの硝酸塩やこれらに対応する硫酸塩、リン酸塩および炭酸塩（例えば、硫酸コバルト、硫酸マンガン、リン酸コバルト、リン酸マンガン、炭酸マンガンなど）が挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、 $SmCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $RhCl_2$ 、 $RhCl_3$ 、 $NiCl_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ などの塩化物やこれらに対応するフッ化物や臭化物（例えば、 MnF_2 、 $MnBr_2$ 、 MnF_3 など）などのハロゲン化物、 M^1MnCl_3 、 $M^1_2MnCl_4$ 、 $M^1_2MnCl_5$ 、 $M^1_2MnCl_6$ (M^1 は一価金属を示す)などの複ハロゲン化物などが挙げられる。

【0026】錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキ

10

20

30

40

50

シカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などのハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H₂O（アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン）などのリン化合物、NH₃（アンミン）、NO、NO₂（ニトロ）、NO₃（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。

【0027】好ましい錯体には、遷移金属元素（例えば、Ceなどのランタノイド元素やアクチノイド元素が属する周期表3族元素、Mnなどの周期表7族元素、Fe、Ruなどの周期表8族元素、Co、Rhなどの周期表9族元素、Ni、Pd、Ptなどの周期表10族元素、Cuなどの周期表11族元素など）を含む錯体が含まれる。また、配位子は、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、H₂O（アコ）、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物や、NH₃、NO₂、NO₃を含めて窒素含有化合物である場合が多い。前記遷移金属元素と配位子は適当に組合わせて錯体を構成することができ、例えば、セリウムアセチルアセトナト、マンガンアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、ルテニウムアセチルアセトナト、銅アセチルアセトナトなどであってもよい。

【0028】ヘテロポリ酸を形成するポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V（バナジウム酸）、Mo（モリブデン酸）およびW（タングステン酸）の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されず、例えば、Cu、Be、B、Al、Si、Ge、Sn、Ti、Th、N、P、As、Sb、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、S、Se、Te、Mn、I、Fe、Co、Ni、Rh、Os、Ir、Pt、Cuなどであってもよい。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバルトモリブデン酸塩、コバルトタングステン酸塩、モリブデンタングステン酸塩、バナジウムモリブデン酸塩、バナドモリブドリン酸塩などが挙げられる。助触媒としては、V、MoおよびWの少なくとも一種の元素を含むヘテロポリ酸塩（例えば、バナジウムモリブデン系のヘテロポリ酸又はその塩など）、遷移金属化合物（例えば、ランタノイド元素、Mn、Ru、CoおよびCuの少なくとも一種の元素を含む遷移金属化合物）を用いる場合が多い。

【0029】一般式（1）で表されるイミド化合物、又はこのイミド化合物および前記助触媒で構成される触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒系は、担体に触媒成分が担持された固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ペントナイトなどの多

孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、一般式（1）で表されるイミド化合物0.1～50重量部、好ましくは0.5～30重量部、さらに好ましくは1～20重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部、さらに好ましくは1～20重量部程度である。前記一般式（1）で表されるイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、共役化合物1モルに対して0.001モル（0.1モル%）～1モル（100モル%）、好ましくは0.001モル（0.1モル%）～0.5モル（50モル%）、さらに好ましくは0.01～0.30モル程度であり、0.01～0.25モル程度である場合が多い。

【0030】また、助触媒（共酸化剤）の使用量も、反応性および選択率を低下させない範囲で適当に選択でき、例えば、共役化合物1モルに対して0.0001モル（0.1モル%）～0.7モル（70モル%）、好ましくは0.0001～0.5モル、さらに好ましくは0.0001～0.3モル程度であり、0.0005～0.1モル（例えば、0.005～0.1モル）程度である場合が多い。なお、一般式（1）で表されるイミド化合物に対する助触媒の割合は、反応速度、選択率を損なわない範囲で選択でき、例えば、イミド化合物1モルに対して、助触媒0.001～10モル、好ましくは0.005～5モル、さらに好ましくは0.01～3モル程度であり、0.01～5モル程度である場合が多い。ヘテロポリ酸又はその塩を助触媒として使用する場合、基質100重量部に対して0.1～25重量部、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部程度である。

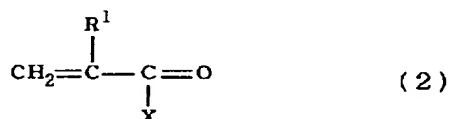
【0031】〔共役化合物〕このような酸化触媒を利用すると、共役化合物を効率よく酸素酸化でき、共役化合物の酸化物（アルコール類、アルデヒド類など）、特にジオール類又はその誘導体を高い選択率で生成させることができる。さらに、酸化反応が進行すると、対応するカルボン酸類が生成する場合もある。そのため、本発明の方法では、前記酸化触媒の存在下、共役化合物と酸素とを接触させて酸化する。共役化合物には、共役ジエン類、 α 、 β -不飽和ニトリル、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体などが含まれる。共役ジエン類には、例えば、ブタジエン（1,3-ブタジエン）、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）などの共役二重結合を有する化合物、二重結合と三重結合とを有する化合物（ビニルアセチレン、ジビニルアセチレンなど）およびこれらの誘導体などが含まれる。共役ジエン類の誘導体には、例えば、2-クロロブタジエン、2,3-ジクロロブタジエンなどのハロゲン原子（ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子）を有する化合物、2-エチルブタジエン、2,3-ジメチルブタジエンなどのアルキル

基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチルなどの炭素数1～4程度の低級アルキル基）を有する化合物、ブタジエン-1-カルボン酸などのカルボキシル基を有する化合物などが例示できる。好ましい共役ジエン類は、ブタジエンおよびイソプレンである。

【0032】共役ジエン類の酸素酸化によりアルケンジオールが生成する。生成するアルケンジオールは、共役ジエン類に対応するジオールである限り、ヒドロキシル基の置換位置は特に制限されない。例えば、ブタジエンの酸化により生成するブテンジオールは、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールなどであってもよく、ブテンジオールはシス体又はトランス体のいずれであってもよい。α, β-不飽和二トリルには、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが含まれる。一般式(2)で表される共役化合物は、α, β-不飽和カルボン酸又はその誘導体に相当する。

【0033】

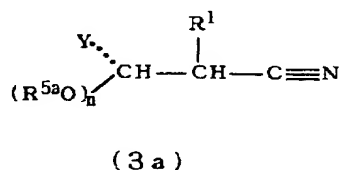
【化10】



【0034】(式中、R¹は、水素原子又はメチル基を示し、Xは、-OR² (R²は、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシルアルキル基、グリシジル基を示す)、-NR³R⁴ (R³およびR⁴は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシルアルキル基を示す)を示す)

一般式(2)において置換基R²のうち、アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル基などの炭素数1～20程度の直鎖又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基には、炭素数1～15程度のアルキル基、特に炭素数1～12程度(例えば、1～10程度)のアルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれる。シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの5～10員環のシクロアルキル基が含まれる。

【0035】ヒドロキシルアルキル基には、2-ヒドロキ*



【0039】(式中、Yは、酸素原子又は-OR^{5b} (R^{5b}およびR^{5a}は、同一又は異なって、水素原子、アルキ

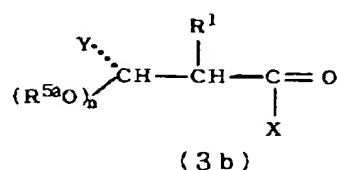
*シエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、ヒドロキシペンチル基などの炭素数2～10程度のヒドロキシルアルキル基が含まれる。好ましいヒドロキシルアルキル基には、炭素数2～4程度のヒドロキシルアルキル基、特に炭素数2又は3程度のヒドロキシルアルキル基が含まれる。置換基R²は、通常、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2又は3のヒドロキシルアルキル基、グリシジル基などである場合が多い。このような置換基を有する化合物として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシルアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

20 【0036】Xで表される-NR³R⁴において、置換基R³及びR⁴のうち、アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル基などの炭素数1～10程度のアルキル基が挙げられる。好ましいアルキル基には、炭素数1～6程度のアルキル基、特に炭素数1～4程度のアルキル基が挙げられる。ヒドロキシルアルキル基には、ヒドロキシ-C₁₋₁₀アルキル、好ましくはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル基が含まれる。置換基R³及びR⁴は、同一又は異なってもよく、通常、水素原子、炭素数1～4程度のアルキル基、炭素数1又は2のヒドロキシルアルキル基である場合が多い。

【0037】このような置換基を有する化合物として、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド誘導体などが挙げられる。これらのα, β-不飽和二トリル、α, β-不飽和カルボン酸又はその誘導体を酸素との接触により酸化させると、α, β-不飽和結合部位が選択的に酸化され、高い転化率及び選択率で一般式(3a)又は(3b)

【0038】

【化11】



ル基、アシル基を示す)を示し、nは0又は1を示す。式中「…」は、単結合又は二重結合を示す。R¹、Xは

一般式(2)に同じ。但し、Yが酸素原子であるとき、 n は0、「…」結合は二重結合であり、Yが $-OR^{5a}$ であるとき、 n は1、「…」結合は単結合である)で表される化合物が生成する。前記一般式(3a)又は(3b)で表される化合物において、置換基 R^{5a} および R^{5b} のうち、アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル基などの C_{1-6} アルキル基、アシル基には、アセチル、プロピオニル基などの C_{2-6} アシル基が含まれる。これらのアルキル基、アシル基は、溶媒との反応により生成する場合がある。

【0040】この酸化反応では、ジオール類(Yが $-OR^{5b}$ で、 R^{5a} および R^{5b} がともに水素原子である化合物)が、基本的に生成すると思われ、脱水反応により、アルデヒド又はその誘導体(Yが酸素原子である化合物)が生成する場合がある。また、反応溶媒として、プロトン性溶媒(酢酸、プロピオン酸などの有機酸、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール類など)を用いると、アセタール又はアシルオキシ化合物などのジオール誘導体(Yが $-OR^{5b}$ であり、 R^{5a} および R^{5b} の少なくとも一方がアルキル基又はアシル基である化合物)が生成する場合がある。これらのアルデヒド又はその誘導体、またはアセタールなどのジオール誘導体は、ジオール類と等価な化合物である。

【0041】例えば、反応溶媒として、メタノールを用い、アクリロニトリルを酸化させると、1,1-ジメトキシプロピオニトリルが生成する場合がある。また、メタノール溶媒中、アクリル酸メチルを酸化させると、1,1-ジメトキシプロピオン酸メチルが生成する場合がある。共役化合物の酸化に利用される酸素は、活性酸素であってもよいが、分子状酸素を利用するのが経済的に有利である。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素などの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。本発明の酸化方法は、反応に不活性な有機溶媒中で行うことができる。反応に不活性な有機溶媒としては、例えば、プロトン性溶媒(例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸;メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール類など)、ニトリル類(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど)、アミド類(例

10

20

30

40

50

ば、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)など)、脂肪族炭化水素(例えば、ヘキサン、オクタンなど)、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエンなど)、ハロゲン化炭化水素(例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなど)、ニトロ化合物(例えば、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなど)、エステル類(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなど)、エーテル類(例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、これらの混合溶媒などが挙げられる。なお、過剰の基質を用いることにより、基質を反応溶媒として利用してもよい。

【0042】本発明の方法は、比較的温和な条件であっても円滑に酸化反応が進行するという特色がある。反応温度は、基質の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、0~300℃、好ましくは30~250℃、さらに好ましくは40~200℃程度であり、通常、40~150℃程度で反応する場合が多い。また、反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100atm(例えば、1.5~80atm)、好ましくは2~70atm、さらに好ましくは5~50atm程度である場合が多い。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分~48時間、好ましくは1~36時間、さらに好ましくは2~24時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合わせた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0043】本発明は、共役化合物から対応する酸化物、例えば、共役ジエン類から対応する酸化物であるアルケンジオール(例えば、ブタジエンから、ポリアミドなどの合成樹脂、無水マレイン酸、可塑剤、ブタンジオールなどの合成原料として使用されるブテンジオール)を製造する上で有用である。

【0044】

【発明の効果】本発明の酸化方法では、①前記イミド化合物又は②このイミド化合物と助触媒とで構成された酸化触媒を用いるため、排ガス処理を特に必要とせず、酸素酸化により共役化合物を効率よく酸化でき、経済性及び安全性の点でも有利である。また、分子状酸素により、高い反応転化率および選択率で、共役化合物から対応する酸化物を生成できる。さらに、温和な条件であっても、酸素により共役化合物を効率よく酸化できる。そのため、共役化合物から対応する酸化物、特に、ジオール類又はその誘導体を高い転化率及び選択率で製造する

上で有用である。

【0045】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

ブタジエン 1.08 g (20ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド 0.26 g (1.6ミリモル)、コバルトアセチルアセトナート Co (AA)₂ 0.03 g (0.12ミリモル)、アセトニトリル 25 ml の混合物を、酸素雰囲気下、60℃で6時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、ブタジエンの転化率 35%で、2-ブテン-1, 4-ジオール (ブタジエン基準の選択率 63%、収率 22%) と、1-ブテン-3, 4-ジオール (ブタジエン基準の選択率 23%、収率 8%) とが得られた。アルコール体の選択率は 86%である。

【0046】実施例 2

アクリロニトリル 1.06 g (20ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド 0.26 g (1.6ミリモル)、コバルトアセチルアセトナート Co (AA)₂ 0.03 g (0.12ミリモル)、メタノール 25 ml の混合物を、酸素雰囲気下、50℃で3時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アクリロニトリルの転化率 99%で、1, 1-ジメトキシプロピオニトリルが収率 99%で得られた。

実施例 3

10 アクリル酸メチル 1.72 g (20ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド 0.26 g (1.6ミリモル)、コバルトアセチルアセトナート Co (AA)₂ 0.03 g (0.12ミリモル)、メタノール 25 ml の混合物を、酸素雰囲気下、50℃で3時間撹拌した。反応液中の生成物をガスクロマトグラフィー分析により調べたところ、アクリル酸メチルの転化率 99%で、1, 1-ジメチルプロピオン酸メチルが収率 99%で得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 67/31
69/708
233/09
233/20
255/65

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

9547-4H
9547-4H
9357-4H

F I

C 07 C 67/31
69/708
233/09
233/20
255/65

C 07 B 61/00

技術表示箇所

Z

3 0 0

